

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-43619

(24)(44)公告日 平成6年(1994)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 2 2 B	3/04			
C 0 1 G	3/00			
	9/00			
	49/00			
			C 2 2 B	3/ 00
				B
				発明の数 1 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願昭60-113954

(22)出願日 昭和60年(1985)5月27日

(65)公開番号 特開昭60-255938

(43)公開日 昭和60年(1985)12月17日

(31)優先権主張番号 8 5 3 8 5

(32)優先日 1984年5月28日

(33)優先権主張国 ルクセンブルグ(LU)

(71)出願人 999999999

ソシエテ・デ・ミンヌ・エ・フオンドリ・
ドウ・ザング・ドウ・ラ・ヴィエイユ・モ
ンターニュ

ベルギー国、4900・アングルール、ケ・サ
ン・ポール・ドウ・サンセ32

(72)発明者 ジャン・アルフレッド・オーギュスト・ア
ンドレ

ベルギー国、4900・アングルール、ケ・サ
ン・ポール・ドウ・サンセ(番地なし)

(74)代理人 弁理士 川口 義雄

審査官 加納 優子

(54)【発明の名称】 亜鉛と鉄とを含有する硫化物の浸出方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】同時に鉄を含む亜鉛含有硫化物材料から亜鉛と銅とを抽出し且つ鉛及び／又は貴金属主として銀を回収するために、硫化物材料を少くとも2段階で浸出し、第1浸出はイオウの融点より高温の120～160℃の温度で酸性条件下で亜鉛の不完全溶解を確保する希硫酸水溶液を存在させて実施され、第2浸出は常圧下で同じく希硫酸水溶液を存在させて実施され、硫酸亜鉛溶液が生成され且つイオウと残留亜鉛と残留銅と鉄と大部分の鉛及び貴金属とを含有する残渣が生じるような湿式冶金方法に於いて、第1浸出中の硫化物材料と硫酸水溶液中の酸との相対量が、この第1浸出中の実際の酸の消費量に対して亜鉛が化学量論的過剰量で存在しておりこの過剰量が常に15%未満に維持されるように調整されること、及び、酸素圧が、硫化亜鉛溶液の遊離硫酸濃

2

度が20～60g/ℓで第二鉄濃度が1～5g/ℓとなり前記不溶残渣がイオウと残留亜鉛と残留銅と実質的にジャロサイトを含まない主として硫化物の形態の鉄とほぼ全部の鉛及び銀等の貴金属とを含むように調整されること、及び、第2浸出を常圧下で反応混合物の沸点未満の温度にて微分散酸素を存在させて行なうこと、及び、第1浸出の残渣から成る第2浸出用材料と酸との相対量が、希硫酸水溶液中の酸が残渣中の亜鉛量に対してかなりの過剰量となるように選択されること、及び、前記過剰量と酸素量とが、遊離酸濃度35～160g/ℓ及び第二鉄濃度2～3g/ℓで第1浸出後の残留銅の大部分を溶解している溶液と、元素状のイオウとジャロサイトを含まない硫化物状の鉄と出発鉱石に含まれる鉛と貴金属との大部分とを含む最終不溶残渣とが得られるように調整されること、及び、前記最終不溶残渣中で前記鉛

と貴金属とは浮選処理で回収可能な鉱物学的形態で存在していることを特徴とする湿式冶金方法。

【請求項2】第1浸出後に得られた溶液を第3浸出段階に導入し、前記第3浸出段階では常圧下反応混合物の沸点より低温で微分散酸素を存在させ前記溶液中の酸の含量に応じて硫化物材料の相対量を調整して処理が実施されること、及び、前記相対量が、材料中の亜鉛が酸に対して約100%以上の化学量論的過剰量で存在するように調整されていること、及び、前記酸素の量は、遊離硫酸濃度が4〜8 g/ℓで第二鉄濃度が1〜2 g/ℓの硫酸亜鉛溶液と、イオウと硫化亜鉛と硫化銅と硫化鉄とほぼ全部の鉛及び貴金属とを含有する不溶残渣とが得られるように調整されており、これらが前記浸出段階に導入されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項3】前記浸出段階の各々に於いて、硫化物材料又は残渣と酸との相対量が、硫酸亜鉛溶液中で所望の遊離酸濃度が得られるように調整されていること、及び、溶液の第一鉄-第二鉄対の酸化還元電位で測定される酸素分圧が、向流浸出の全段階終了後に遊離硫酸濃度4〜8 g/ℓで第二鉄濃度1〜2 g/ℓの溶液と、イオウとジャロサイトを含まない主として硫化物の形態の鉄と大部分の鉛及び貴金属とを含有し実質的に亜鉛と銅とを含有しない最終不溶残渣とが得られるように調整されており、前記溶液が鉄加水分解段階に導入され、前記鉛及び貴金属は浮選処理によつて回収されることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。

【請求項4】第1浸出後に得られた溶液と焙焼硫化物材料を処理する第2浸出により得られた溶液とを一緒に出発硫化物材料の浸出段階に導入し、微分散酸素を存在させ前記2つの溶液の沸点より低温で処理すること、及び、これら溶液中の酸含有量に応じて硫化物材料の相対量を、生成溶液中の酸に対する亜鉛の相対濃度が100%以上の過剰量になるように調整すること、及び、酸素量を、遊離酸濃度8〜35 g/ℓで第二鉄濃度1〜2.5 g/ℓの溶液と、イオウと亜鉛、銅及び鉄の残留硫化物とほぼ全部の鉛及び貴金属とを含有する残渣とが生じるように調整し、これらが前記浸出段階に導入されることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項5】出発硫化物材料の第1浸出で得られた溶液を第2処理で得られた溶液と共に、焙焼によつて生じたカルサインを用いて中和することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項6】低酸度常圧浸出後に得られた溶液を酸素と出発硫化物材料の焙焼により得られるカルサインとを用いて加水分解処理して鉄を沈殿させ、沈殿鉄を溶液から分離して廃棄することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項又は第4項に記載の方法。

【請求項7】中和後に得られた溶液の酸素の存在下カルサインを用いて加水分解処理することを特徴とする特許

請求の範囲第1項又は第4項又は第5項に記載の方法。

【請求項8】加水分解後に得られた溶液を電解処理以前に順次中性浸出及び精製処理して粉末亜鉛を形成すること、及び、中性浸出の残渣を酸浸出処理し、この残渣の少くとも一部を硫化物材料の第2常圧浸出段階に導入することを特徴とする特許請求の範囲第1項から第7項のいずれかに記載の方法。

【請求項9】第2浸出段階に於いて、第1浸出後の硫化物残渣を存在させ電解後の酸溶液を用いて酸浸出残渣を処理し、形成された溶液を第1浸出に再利用することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第3項又は第7項又は第8項に記載の方法。

【請求項10】酸浸出残渣を電解後の酸溶液により向流的に浸出処理し、得られた溶液を低酸度常圧浸出段階で硫化物材料により還元してイオウと亜鉛、銅及び鉄の残留硫化物と鉛及び貴金属とを含有する残渣を生じさせ、この残渣を第1浸出段階に導入することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第4項又は第6項又は第7項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、亜鉛と銅とを抽出し且つ主として銀から成る貴金属時には鉛をも回収するために、亜鉛と鉄とを含有する出発硫化物材料を少くとも2つの浸出段階で処理する湿式冶金方法に係る。第1浸出段階では、酸性雰囲気下で希硫酸水溶液を存在させイオウの融点より高い120〜160℃のオーダの温度を用いて亜鉛が不完全溶解するように処理し、第2浸出段階では、常圧下で同じく希硫酸水溶液を存在させて処理し硫酸亜鉛溶液と、イオウ、残留亜鉛、銅、鉄及び鉛と貴金属との大部分を含有する残渣とを形成させる。

本発明方法は、既存の湿式冶金プラントに組込むことが可能であり、しかも、これらプラントで種々の原産地の材料のブレンドを処理できるような融通のきく方法である。

フランス特許公開第2,207,192号は亜鉛と鉄とを含有する硫化物材料中に存在する亜鉛の抽出方法を開示している。該方法によれば、微細分割された上記硫化物を硫酸水溶液に分散させこの分散液中の酸と硫化物との相対量を調整して、酸の存在量が、存在亜鉛を選択的に変換して所定濃度の硫酸亜鉛を生じさせるに十分な量以上になるようにする。反応混合物は圧力下酸素の存在中でイオウの融点より高温に加熱される。反応終了後の浸出溶液中の鉄がジャロサイト $KFe_3(SO_4)_2(OH)_2$ 。又は $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_2$ 、水酸化鉄及び塩基性硫酸鉄の不溶残渣の形状で沈殿して除去できるように反応終了後の反応混合物の酸度は弱い値に選択されている。

これら残渣は同時に、溶解しなかつた硫化鉄、硫化銅、イオウ、銀、鉛を含有している。

最後の2つは主として、銀ジャロサイト

$AqFe_3(SO_4)_2(OH)_2$ 。及び鉛ジャロサイト

$\text{PbFe}_2(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ の形状で存在する。

これら残渣を浮選処理すると、一方では、少量の銀を含有するイオウ及び硫化物の精鉱が生成され、他方では鉛と銀とのほぼ全量を含有する廃物が得られる。しかし乍らこの廃物中の鉛と銀とは鉄によつて高度に希釈された形状であるため、これらを採算に合う効率で回収することは極めて難しい。

また、米国特許第4,004,991号は、亜鉛と鉄とを含む硫化鉱を硫酸水溶液を用いて圧力下で2相浸出して亜鉛を抽出するための湿式冶金方法を開示している。この方法

では、上記フランス特許公開第2,207,192号と同等の温度条件及び酸化条件に於いて連続2段階で向流固液抽出を実施する。

被抽出相は、微細分割された出発硫化鉱と融解イオウとから成り、溶媒は再利用電解液から成る。

迅速完全な亜鉛の抽出を達成し溶解鉄と遊離酸とを低濃度で含む最終浸出溶液を得るためには、第2段階後に得られる酸に対して実質的に過剰量の亜鉛を存在させて第1段階を実施する。第1段階で酸と鉄とがかなり除去される。

第1浸出段階の浸出残渣を第2浸出段階で処理し、亜鉛を完全に抽出する。

第2段階の残渣は銀と鉛とを主としてジャロサイトの形状で含む。これらジャロサイトは、鉄沈殿物特に水酸化鉄及び塩基性硫酸鉄によつて高度に希釈されている。

これら残渣を浮選処理すると、一方では、少量の銀と鉛とを含有するイオウと硫化物との精鉱が生成し、他方では鉛含有廃物が得られる。

この廃物は鉛と銀とのほぼ全量を含有しているが、多量のジャロサイトと水酸化鉄と塩基性硫酸鉄とが存在するので、鉛と銀とを採算に合う効率で回収するのは難しい。

3番目の公知方法として英国特許出願第2,144,966号がある。該出願の方法では、鉄と鉛及び／又は銀とを同時に含む亜鉛含有硫化物材料から亜鉛を抽出するために、出発材料の亜鉛に対して40～100%以上の過剰量の酸を用い酸化性条件下130～170℃のオーダの温度で出発材料を浸出処理する。加圧浸出中に亜鉛を完全に溶解させるには、可溶化された鉄の実質的な酸化が生じるように苛酷な温度条件及び酸化条件に於いて分散液を

処理する必要がある。この浸出に用いられる高温度では酸化鉄が急速にジャロサイト沈殿物特に鉛ジャロサイト及び銀ジャロサイトを形成し鉛と銀との回収を妨害する。ジャロサイト沈殿物の形成を阻止するためには、反応終了後の反応混合物の酸度を遊離酸60～70g/l以上の極めて高い値に維持して、一方では出発材料の亜鉛と鉄とのほぼ全量を含有する浸出溶液を生成し、他方ではジャロサイトを殆んど含有せず銀と鉛との大部分を含有する不溶残渣を得ることが必要である。この残渣を浮選処理し、イオウ精鉱

中の銀を85%に達する効率で回収し得る。

該方法では、硫化物の最終浸出溶液の酸度が極めて高いので、該方法は焙焼-浸出方法の酸性熱浸出段階での溶液の処理に対応する。焙焼-浸出方法では亜鉛含有出発硫化物材料を先ず焙焼して酸化亜鉛と亜鉛フェライトとを含有する物質に変換し、次に電解後に得られた酸溶液で予処理してペーストを生成し、このペーストを酸性熱浸出段階で処理する。

この酸性熱浸出では、亜鉛フェライトの浸出中に生成する溶液を硫化物の加圧浸出に利用し、その後得られる溶液を同じ亜鉛フェライトの抽出に利用する。後者の処理もまた酸性熱浸出と指称される。

この段階では、硫化物の強酸性熱浸出後に生じた酸の一部が酸化亜鉛と接触して消費される。

従つて該方法は、フランス特許公開第2,207,192号に記載されたような硫化物の加圧浸出と硫化物材料の焙焼後に得られるカルサインの加圧浸出とを組合せた方法であると要約できる。

該方法は、一方で硫化物の浸出及び他方でカルサインの浸出という異なる2つの浸出方法を結合したため、1つの方法の溶液を別の方法での反応を生起するために使用するとき方法の実施及び制御が難しい。

材料収支から判断すると該方法では、硫化物の加圧浸出工程で出発硫化物材料の総量の15～25%しか処理できないことが判明した。

カルサインの必要量が多いので該方法は、亜鉛含有硫化物材料の従来の焙焼処理装置に付加される補助的方法としての機能しか果せない。

更に該方法では、出発硫化物材料中に含まれる銅が極く一部しか溶解しないことも判明した。溶解率が60%を上回ることも希である。従つて、残留銅は浸出残渣中に存在し、コスト損も大きい。

更に、浮選中に或る程度多量の銀以外に残留銅がイオウ精鉱中に取込まれるので、以後の銀回収処理も難しくなる。

加圧浸出を用いて硫化物材料中の亜鉛をほぼ完全に溶解するには、特に処理終期に極めて高度な酸化条件が必要であり、その結果として硫化物のイオウの直接硫酸化が生じて硫酸塩が生成される。

この直接硫酸化は8%以上になり亜鉛生成用湿式冶金回路で硫酸塩の蓄積が生じるので、過剰分を石炭で沈殿させる必要がある。従つて、処理コストがそれだけ高くなり亜鉛の損量も増える。

最後に、イオウ精鉱中の銀の回収率は85%以下であり、残りの銀は浮選廃物に取込まれる。浮選廃物中の鉛含量が十分な商品価値に値しない場合、取込まれた銀も回収されない。従つて、硫化物材料の銀含量が多い場合、多量の銀の損失が生じる。

本発明の目的は、上記欠点を是正し、銅と鉄との双方を含有し且つ任意に鉛と貴金属とに富む種々の原産地の亜

鉛含有硫化物材料を浸出し得る方法を提供することである。本発明方法では亜鉛と銀と可溶鉄とを含有する溶液が使用され、該溶液が、必要な順次処理後に問題無く亜鉛と残渣とを電解処理できるような十分に弱い酸度を有しており、該残渣中に鉛と貴金属との大部分が浮選回収可能な形態で含まれている。

本発明方法の付加的利点の1つは、焙焼装置を備えた既存の装置の大型化を必要としないで装置の生産容量を増加し得ること、又は古い焙焼装置を交換しないで生産を継続し得ることである。該方法は、亜鉛と銅とを含有する低酸度溶液を生成させるので、既存装置を実質的に妨害すること無く既存装置に容易に組込むことができ、また、連続的变化即ち容量変化にも適応できる融通性がある。

本発明は、同時に鉄を含有する亜鉛含有硫化物材料から亜鉛と銅とを抽出し且つ鉛及び／又は貴金属主として銀を回収するための湿式冶金方法に係る。本発明方法では、硫化物材料を少くとも2つの浸出段階で処理する。第1浸出段階では、酸性条件下で希硫酸水溶液を存在させイオウの融点より高温の120～160℃のオーダの温度を用いて亜鉛が不完全溶解するように処理する。第2浸出段階では常圧下で同じく希硫酸水溶液を用いて処理し、硫酸亜鉛溶液と残渣とを形成する。残渣はイオウと残留亜鉛と銅と鉄と大部分の鉛及び貴金属とを含有する。

本発明方法の主たる特徴は、第1浸出段階での硫化物材料と希硫酸水溶液の酸との相対量が、この第1浸出中に実際に消費される酸に比較して化学量論的に過剰量の亜鉛が存在しこの過剰量が常に15%未満となるように調整され、及び、酸素量が、遊離硫酸濃度 H_2SO_4 20～60 g/ℓ及び第二鉄濃度1～5 g/ℓの硫酸亜鉛溶液を生じ、同時に、イオウと残留亜鉛と残留銅とジャロサイトを実質的に含まない主として硫化物の形態の鉄とを含有し且つ鉛と貴金属特に銀のほぼ全量とを含有する不溶残渣を生じるように調整されていることである。第2浸出段階は、常圧下で反応混合物の沸点より低温で微分散酸素を存在させて行なわれる。第1浸出段階の残渣から成る材料と希硫酸水溶液の酸との相対量は、残渣中の亜鉛の量に比較して酸がかなり過剰であるように選択されており、この過剰量と酸素量とは、遊離酸濃度60～160 g/ℓ及び第二鉄濃度2～3 g/ℓのオーダの溶液と不溶最終残渣とが得られるように調整されている。上記溶液は第1浸出段階の残留銅の大部分を溶解している。また不溶最終残渣は、元素状イオウとジャロサイトを含まない硫化物状の鉄とを含有し同時に出発鉱石中に含まれていた鉛と貴金属とを浮選により回収可能な鉱物学的形態で含有している。

本発明の特徴によれば、第1浸出後に得られる溶液を第3浸出段階に導入する。第3浸出処理は、常圧下反応混合物の沸点より低温で微分散酸素を存在させて実施さ

れ、第1浸出溶液中の酸に対する硫化物材料の相対量は、材料中の亜鉛が酸に対して100%以上の化学量論的過剰量で存在するように調整され、酸素量は、遊離硫酸濃度4～8 g/ℓ及び第二鉄濃度1～2 g/ℓの硫酸亜鉛溶液が得られるように調整する。

次に、イオウと硫化亜鉛と硫化銅と硫化鉄と鉛及び貴金属のほぼ全量とを含有する不溶残渣を前記複浸出段階に導入する。

本発明の別の特徴によれば、上記の各浸出段階で硫化物材料又は残渣と酸との相対量は、硫酸亜鉛溶液中で所望の遊離酸濃度が得られるように調整され、溶液の第一鉄-第二鉄対の酸化還元電位の測定による酸素分圧は、向流浸出の全段階終了後、遊離硫酸4～8 g/ℓと第二鉄1～2 g/ℓとを含有する溶液と実質的に亜鉛と銅とを含有しない不溶最終残渣とが得られるように調整される。上記溶液は鉄の加水分解に使用される。上記残渣はイオウとジャロサイトを含まない主として硫化物の形態の鉄と鉛及び貴金属の大部分とを含んでおり鉛及び貴金属は浮選処理によつて回収される。

特定具体例に於いては、第1浸出後の溶液と焙焼後の硫化物材料の第2浸出後の溶液とを同時に出発硫化物材料の浸出段階に導入し、出発硫化物材料を微分散酸素の存在下で溶液の沸点より低温で処理する。この処理の際、溶液中に含まれる酸に対する硫化物材料の相対量は、溶液中の亜鉛濃度が酸に対して100%以上の過剰量になるように調整され、酸素量は、得られる溶液の遊離酸濃度が8～35 g/ℓ及び第二鉄濃度が1～2.5 g/ℓであり、残渣がイオウと亜鉛、銅及び鉄の残留硫化物と鉛及び貴金属のほぼ全量とを含有するように調整される。残渣は上記の複浸出段階に導入される。

本発明の別の特徴及び細部は、本発明の種々の湿式冶金装置の基本フローチャートを示す添付図面に基く以下の詳細な記載より明らかにされるであろう。

図中、同じ参照符号は、同一又は等価の要素を示す。

市場で入手し得る亜鉛含有硫化物材料は、かなりの量の鉄と無視できない量の鉛、銅及び貴金属とを亜鉛と共に含有している。経済性の見地から亜鉛以外の上記金属を回収するのが好ましい。

本発明の浸出方法は、上記金属を採算に合う効率で回収し得る。本発明方法は少くとも以下の処理を含む。

－出発鉱石の粉碎による微粒子化処理1。

－酸素を存在させ125～160℃のオーダの温度急激な攪拌を伴う酸溶液による第1の加圧浸出処理4。浸出後の溶液の酸度は20～60 g/ℓである。

－溶液の沸点より低温で電解再利用酸溶液を用いる常圧下の第2浸出処理。第2浸出後に得られる溶液は第1浸出に再利用され、主としてイオウと硫化鉄と鉛と貴金属とから成る残渣は浮選処理される。残渣中の貴金属と鉛とは好ましい鉱物学的形態を有するので浮選により高収率で回収される。

第1図に示す如く、処理1で微細分割された出発材料の少くとも一部は、微分散酸素を存在させた急激な攪拌下での加圧浸出処理4により得られた溶液中での低酸度常圧浸出によつてバルブ状に懸濁化される。

酸と硫化物材料との相対量は、出発材料中の亜鉛が酸に対して100%以上の化学量論的過剰量で存在し遊離酸4~8g/ℓを含有する硫酸亜鉛溶液が得られるように調整される。同時に酸素量は、同じ溶液中の第二鉄濃度が1~2g/ℓになるように調整される。

懸濁液の温度は溶液の沸点より低い温度、理想的には75~95℃に維持される。

従つてこの浸出は、開放槽又は閉鎖槽内で極めて低い圧力下で理想的には75~95℃で行なわれる。これらの温度条件及び酸化条件では銅は硫化物の存在に関わらず溶解状態に維持される。

溶液の酸化-還元電位をできるだけ高い値に維持すると銅が溶解状態に維持される。他方、溶液の電位が十分に低い値に維持されていると低酸度にも関わらず鉄は沈殿しない。第二鉄濃度を1~2g/ℓに維持すると銅と鉄との双方が溶解状態に維持される。従つて、この浸出後に得られる溶液は、2つの浸出工程4、6を経て得られた溶液中に含まれる銅のはほぼ全量と溶解鉄とを含有している。この溶液は酸を無視し得る量しか含まない。

低酸度浸出工程2で得られた溶液は、傾漉3又は戸過後、加水分解による鉄沈殿工程25に直接導入される。工程25では酸素噴射によつて鉄がゲータイトとして沈殿する。ゲータイト反応体は硫化物材料を焙焼して得られたカルサインから成る。鉄残渣分離後の溶液を中和浸出工程12で処理して鉄と種々の不純物とを完全に除去する。この工程はカルサインを存在させて行なわれ鉄を空気又は酸素によつて酸化する。得られた残渣13を酸性浸出工程で処理し酸化亜鉛を完全に溶解する。亜鉛フエライトの残渣は後述する如く酸性浸出工程6で処理される。溶液15は中性浸出工程12に導入される。工程12の溶液13例えばベルギー特許第783,549号に記載の方法で精製され次に電解工程32に送られて、亜鉛と所謂電解再利用酸溶液とを生じる。

浸出工程2の残渣は、濃縮又は分離によつて溶液から分離されてから、必要に応じて新しい硫化物材料を補充して加圧浸出工程に導入される。該工程は複浸出工程4-6の第1段階を構成しており、有効な攪拌システムを備えた加圧容器、例えばオートクレーブ又は管状反応器内で行なわれる。該容器内で上記材料が、浸出工程6で得られた酸溶液と電解工程後に得られた遊離酸濃度160~200g/ℓの酸溶液とに混合される。該容器内では、酸素又は酸素含有ガスを存在させイオウの融点より高温即ち約120℃より高温であるが約160℃より低い温度で混合物を処理する。

工程4の懸濁液中の硫化物材料の相対量は、溶液の酸度が漸減して20~60g/ℓに達し材料の亜鉛が完全に

溶解しないように調整される。但し、該相対量は約85%より少ない値に維持される。

同時に酸素圧は、浸出終了後の第二鉄の濃度が1~5g/ℓとなるように選択される。所望最終酸度の低下に伴つて第二鉄濃度を低下させる必要がある。

鉄を主として第一鉄の状態に維持し得る即ち鉄を沈殿しない形態で維持し得る硫酸亜鉛溶液が得られるような硫化物の加圧高温浸出処理が可能であることが判明した。このためには特に、過度に活発に酸素を分散させること無く固液接触が最も有効に行なわれるように攪拌を適正に調整する。

更に、出発材料中に含まれる亜鉛の完全溶解を目指さない。亜鉛の完全な溶解には極度に高い酸化率が必要であり、これは望ましくない諸反応を生じさせる。

鉄が還元形で維持されるので硫酸亜鉛溶液の遊離酸度が英国特許第3144966号の方法で得られる酸度以下でもよく、得られる残渣は鉄沈殿によるジャロサイトを含まない。本発明に於いて鉄と溶液の酸度との関係は、酸度が20g/ℓになるとき第二鉄濃度が1g/ℓ未満であり酸度が50g/ℓのとき5g/ℓ未満であるのが好ましい。

上記濃度を維持する限り、溶解鉄がジャロサイトとして沈殿することを阻止し得、特に銀ジャロサイト又は鉛ジャロサイトの形成を阻止し得る。

硫化物の溶解反応持続中に一定の酸素圧を維持し得る。酸素圧は、亜鉛の溶解率が85%を上回ることを考慮に入れ鉄を沈殿させない所望最終酸度に従つて、処理開始時に調整し得る。

処理の初期から終期まで酸素圧を漸減し、これによつて反応進行による硫化物の反応性の漸減に適応させてもよい。この圧力調整は管状反応器に於いて可能である。

浸出処理中に一連のサンプルを採取し自動分析にかけて酸度及び溶解鉄総濃度を測定し且つ酸化還元電位を測定し乍ら反応の進行を追跡し得る。コンピュータによつて第二鉄濃度を経時的に測定し、反応の進行を追跡及び制御し且つ酸化率を所望レベルに制限し得る。

加圧浸出工程4は、亜鉛と銅と鉄との残留硫化物とイオウと鉛及び貴金属主として銀の全量とを含み沈殿ジャロサイトを含まない残渣と、残留酸と主として第一鉄の形態の材料中の溶解鉄と材料中の亜鉛及び銅とを含有する溶液とを生じるように行なわれる。混合物を常圧に減圧したオートクレーブから取出し75~95℃の温度に冷却する。残渣の分離後に得られた溶液を上記の低酸度常圧浸出工程2に導入し、残留酸度が約4~8g/ℓになるまで使用する。

溶液から分離した不溶残渣を濃縮工程5で処理し、複浸出工程4-6の第2段階たる浸出工程6に導入して、主として電解再利用溶液から成る硫酸溶液に分散させる。この溶液は通常、遊離酸160~200g/ℓを含有する。溶液の沸点より低温好ましくは80~95℃の温度

を維持する。

常圧容器内の分散液を微分散酸素を噴射し急激に攪拌して処理する。酸と不溶残渣との相対量を、最終酸度が60～160g/ℓ、好ましくは100～120g/ℓになるように調整する。

酸素噴射量は、浸出処理中に亘つて懸濁液の酸化還元電位が低い値に維持され処理終了後の第二鉄濃度が2～3g/ℓのオーダーになるように選択される。

この浸出はまた、前記の酸浸出工程14で得られた残渣を加えて行なわれる。該残渣中の亜鉛フェライトは酸溶液に溶解して第二鉄を溶解させる。この溶解第二鉄は硫化物の酸化剤として作用し、従つて反応速度を促進する。

常圧浸出による硫化物材料の亜鉛の完全回収は極めて難しいことが周知であるが上記処理を用いると亜鉛が完全に溶解する。

同時に、主として黄銅鉱に結合した銅がほぼ完全に溶解し、抽出効率95%以上に達する。この溶解を行うとき、第一鉄と第二鉄とを同時に存在させるのが有利である。第一鉄は黄銅鉱を分解して輝銅鉱を生じ、第二鉄は輝銅鉱を酸化して銅を溶解する。

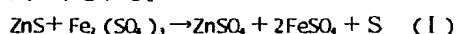
傾漉工程7で溶液から分離された残渣を洗浄し浮選処理する。残渣分離後の溶液は加圧浸出工程4に導入される。浮選処理後のイオウ及び硫化物の精鉱は銀の約95%を含有しており、この銀は例えばベルギー特許第847,991号に記載の方法で回収され得る。浮選後の廃物は微量の銀と場合によつては硫酸鉛とを含むが、これを最終的に廃棄してもよく、又は経済的に有利な場合には再度浮選処理してもよい。

浸出残渣の単一画分中にはほぼ完全に銀を分離し得るので、銀の回収が簡単になり採算に合わなかつた銀と鉛との分離の問題が解決され経済的に極めて有利である。

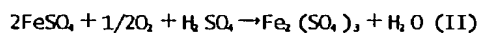
また、2段階浸出中の硫化物から硫酸塩への硫酸化は3～6%に限定され、これは硫化物材料の焙焼で通常得られる硫酸化率に対応する。この硫酸化率では石灰を加えて硫酸塩を除去する必要がない。

処理全体の材料収支を計算すると、予焙焼しないで処理できる硫化物材料の割合は総材料の75～80%に達する。これにより、湿式冶金による亜鉛製造に於いて焙焼炉の使用効率の顕著な向上又は焙焼炉の小型化を達成し得る。

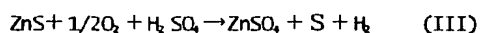
上記の各浸出工程で同じ化学反応が生じるような特定条件を採用した。例えば亜鉛の溶解に関する化学反応は次式で示される。



及び



2つの反応式をまためて次式で示してもよい。



鉄、鉛、銅、カドミウム及び銀の反応についても同様の

反応式で示し得る。

材料中に含まれる硫化鉄の一部は硫化亜鉛と同時に溶解するが、溶液が反応初期から鉄イオンを確実に含んでいるように配慮する必要がある。

これらの反応には3つの相、即ち、金属硫化物含有相と酸素による該硫化物酸化用媒体として作用する鉄イオンと酸とを含む液相と酸素含有気相とが関与する。

従つて、主として硫化亜鉛から成る金属硫化物は、溶液の第二鉄イオンによつて酸化され、温度が約120℃の上下いずれであるかに従つて固相又は液相中に可溶又は不溶の金属硫酸塩と第一鉄イオンとイオウとを形成する。溶液中の第一鉄イオンは気相中の酸素によつて第二鉄イオンに酸化される。

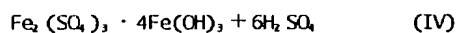
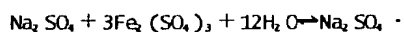
上記の結果として酸と酸素とが消費され硫酸塩とイオウとが形成される。各反応(I)、(II)の速度特性は、温度と種々の拡散プロセスとの双方に左右される。種々の拡散プロセスとしては、液相の固相内拡散及び固相の液相内拡散と気相の液相内拡散とがある。

攪拌、酸素圧、温度及び硫化物の反応性を適正条件にすると第二鉄と第一鉄との所定の平衡が成立する。硫化物の反応性は溶解プロセス中に漸減するのでこの平衡は第二鉄対第一鉄の比が漸増する方向に徐々に移行する。

イオウの融点より低温での加圧浸出については、反応式(I)、(II)による硫酸亜鉛の溶解が極めて迅速であることに注目されたい。

酸化条件を所望限度内に維持するために本発明では3相系の攪拌と酸素分圧とを調整する。3相系の攪拌は、液固間の移動が気液間の移動よりも盛んに生じるように調整し、酸素分圧は、亜鉛の溶解率に対応する第二鉄の濃度が好ましい濃度以下であるような一定の値に維持されるか又は漸減するように調整される。

鉄が還元形で維持されるので硫酸亜鉛溶液の遊離酸度がかなり低下し得、鉄の沈殿によるジャロサイトを含まない残渣が得られることが判明した。この沈殿は例えば次式によつて生じる。



同時に、PbイオンとAgイオンとの両者も同様の反応式に従つて第二鉄と共に鉛ジャロサイト又は銀ジャロサイトを形成する。

溶液中の第二鉄濃度は遊離酸度の減少に伴なつて低下する。溶液の酸度が一定のとき、温度上昇に伴なつて第二鉄濃度が低下する。

本発明によれば、ジャロサイトを沈殿させないために、酸度が20g/ℓのときは第二鉄濃度を約1g/ℓ未満に維持し、酸度が50g/ℓのときは約5g/ℓ未満に維持するのが好ましい。

溶液の沸点より低温で常圧を用いる場合には、反応I、IIの進行速度は明らかに低下する。

加圧浸出工程の残渣を酸溶液と亜鉛フェライト残渣との

双方を存在させて工程6で浸出処理する。この材料中の第二鉄イオンと高い酸度の維持とによつて残留硫化物の溶解が有利に行なわれる。第二鉄イオンの割合は比較的低い値に維持されており、従つて酸素効率は高い値に維持される。加圧浸出によつて予定外の沈殿を生じたジャロサイトは完全に再溶解する。反応(IV)が左方に進行するような処理条件が維持される。

最後に、加圧浸出工程4で得られる溶液に含まれた遊離酸の中和は、工程2に於いて硫化物と酸素とを用い同じ反応(I)、(II)に従つて行なわれる。

しかし乍ら、溶液の遊離酸度が約35~40 g/ℓを下回ると硫化物溶解の速度特性が極度に低下することが判明した。更に、鉄がジャロサイトとして沈殿しないように溶液の第二鉄濃度を十分低い値に維持しなければならないので、活性反応部位の数を増加させるために過剰量の硫化物を導入する必要がある。同時に、酸素効率を高い値に維持し得る。

向流的に行われた上記3つの連続処理の結果、一方では、電解工程32の再利用溶液中の約160~200 g/ℓの高濃度遊離酸を実質的に完全に消費して、遊離酸を殆んど含有せず主として亜鉛と鉄と銅とから成る金属硫酸塩溶液を生じさせ、他方では、硫化物材料に含まれる亜鉛と銅とを完全に回収して鉛と貴金属とを含む不溶残渣を生じさせる。

第2図の方法によれば、複浸出工程4-6で得られた第二鉄に乏しい溶液は、焙焼11により得られたカルサインの浸出回路の中和工程23に供給される。この処理の残渣は、不溶亜鉛フェライトを含有する。この残渣は、2つの向流段階、即ち酸性熱浸出工程16と強酸性熱浸出工程18とによつて処理される。該段階には電解工程32の再利用酸溶液が供給される。2つの向流段階後の最終溶液は亜鉛フェライトから生じた亜鉛と鉄とを含有している。還元工程21に於いて硫化物材料の存在下で鉄を還元する。イオウと残留硫化物とを含む残渣を加圧浸出工程4で処理する。中和工程23では前記の如く、酸性第一鉄溶液と加圧浸出工程4で生じた溶液との双方を中和する。中和工程23より得られた溶液の鉄を、中和剤としてカルサインを添加し酸素噴射によつて加水分解する(工程25)鉄の残渣を廃棄する。少量の第一鉄を含有する弱酸性溶液をカルサイン11を用いて中和浸出工程12で処理し、次に精製工程31及び電解工程32で順次処理する。残渣12を酸性浸出工程14で完全に回収し、該工程のフェライト残渣を熱浸出工程16、18で処理する。このフェライト残渣の一部は強酸性常圧浸出工程6で処理される。加圧浸出工程4の処理条件次第で予焙焼しないで処理できる硫化物材料の割合は30~40%に達し得る。

第3図の方法によれば、複浸出工程4-6で得られる鉄含有溶液を常圧浸出工程41で処理する。該溶液は、カルサインの2段階向流熱浸出工程16、18で生じた溶

液と共に、亜鉛含有硫化物材料のバルブとバルブ内に噴射される微分散酸素との存在下で処理される。バルブは硫化物材料を急激に攪拌して懸濁化したものである。該材料と酸素との量は、最終酸度が6~35 g/ℓで第二鉄濃度が1~2.5 g/ℓとなるように調整される。懸濁液の温度は、溶液の沸点より低い値、好ましくは75~95℃に維持される。

濃縮による溶液の分離後に得られた残渣を加圧浸出工程に導入する。該浸出工程4で得られた溶液中の鉄を中和して沈殿させ、溶液は前記と同じ経路で処理する。

この方法の利点は、極めて融通がきくことである。

即ち、第3図の方法は、第1図及び第2図で示した極端な2つの方法を組合せたものである。方法の基本原理を修正しないで第2図のフローチャートから第1図のフローチャートへと漸次移行することが可能である。

従つて、焙焼工程11で得られたカルサインの処理装置を備えた亜鉛工場では、処理工程1、4及び7を付加すればよく、これら工場での溶液は既存の装置内で第2図のフローチャートによつて容易に処理されるであろう。該装置では硫化物材料の約30%の画分が焙焼を要せずに浸出処理できる。

第3図の方法の使用によつて予焙焼が不要な硫化物量の割合を漸増することができ、第1図の方法を用いた場合にはこの割合は最高約80%に到達する。第1図の方法では、カルサイン11の亜鉛フェライト残渣の再処理工程16~19、41、42、23及び24が省略され、従つて、空いた槽を硫化物の常圧浸出工程に順次使用し得る。従つて、既存の装置に大幅な修正を加えずに装置の亜鉛生産能力を向上させること、又は、焙焼装置の数を低減して装置の生産能力を維持することが可能である。

硫化物の溶解反応の阻害を阻止するために、反応混合物を構成する懸濁液中にイオン特性を有する有効量の有機化合物を添加するのが有利である。これら化合物は好ましくは、多価電解質又は酸化還元指示薬である。以下の多価電解質を用いると好結果が得られる。

—分子量10'~10'のアニオン性のアクリル酸ポリマー及びアクリル酸とポリエチレンオキシド又はホルムアルデヒドとメラミンとのコポリマー。

—アニオン性のメタクリル酸ポリマーと対応するコポリマー。

酸化還元指示薬としては2種の化合物、即ちオルト-フェニレンジアミンとオルト-、メタ-及びパラ-フェニレンジアミンの混合物が特に適当である。しかし乍ら常用の別の酸化還元指示薬、例えばメチレンブルー及びジフェニルアミン-パラ-スルホン酸の使用も可能である。

有機化合物の添加量は一般に、加圧浸出すべき溶液1ℓ当たり0.1~1.0 g/ℓの範囲である。

出発鉱石又は精鉱は、鉄閃亜鉛鉱又は黄銅鉱から成る鉄を種々の量で含有し同時に銅、貴金属及び/又は鉛を種

10

20

30

40

50

々の値で含有する種々の原産地の材料のブレンドであつてもよい。

以下の実施例は方法の種々の実施態様を示す。

実施例の出発硫化物材料は以下の分析値で示される等しい組成をもつ。

Zn: 49.6%; Cu: 0.94%; Fe: 9.6%; Pb: 1.35%; S総量: 30.8%及びAq: 120 g/t

電解再利用溶液は遊離硫酸195 g/ℓと亜鉛55 g/ℓとを含有する。

硫化物材料を予め粉碎し、材料の約92%が325メツシユのふるいを通る大きさにしておく。粉碎後に得られたバルブを濾過する。濾過ケーキは約20%の水分を含有しており、この形態で以下の実施例の種々のテストにかけられる。

実施例1

この実施例は3つの実験から成る。

最初の2つの実験は加圧浸出に係る。出発硫化物材料と酸溶液との割合は、反応後に生じる溶液が強い残留酸度を有し実質的に酸化されているようなものとする。第3の実験は複式浸出に係る。即ち出発硫化物材料を加圧浸出及び常圧浸出で順次処理する。材料と酸溶液との割合は、加圧浸出後に得られる溶液が殆んど無酸でまた殆んど酸化されていないように選択される。

加圧浸出は、1つの攪拌器と複数の向流攪拌器とを備えた16ℓオートクレーブ内で行なう。急激な温度上昇後、135～140℃の温度を維持する。酸素圧は1300Kpaの分圧に維持する。バルブ上方から酸素を噴射する。酸溶液は、電解再利用酸に常圧浸出で生じる溶液と同じ組成の溶液を加えて形成される。混合物は以下の組成を有する。

H₂SO₄ = 185 g/ℓ;

30

*

表2 不溶残渣の組成と溶解率

実験番号No	残渣中の含有率				
	Zn%	Fe%	Cu%	S%	S _{tot} %
	1.70	4.60	1.32	76.2	0.54
	1.55	6.40	1.24	72.1	0.94
第1段階	10.40	7.50	1.44	66.1	0.38
第1プラス第2段階	2.20	5.65	0.063	75.55	—

* Zn = 60 g/ℓ;

Fe: 2 g/ℓ;

Fe²⁺: 0.2 g/ℓ;

Fe³⁺: 1.8 g/ℓ及び

Cu: 0.5 g/ℓ

上記溶液12ℓをオートクレーブに導入する。浸出溶液1ℓ当りの(乾燥)材料のグラムで示すと硫化物材料は夫々以下の量である。

実験1

127.5 g/ℓ

実験2

150 g/ℓ

実験3

200 g/ℓ

最初の2つの実験で得られた不溶残渣を、濾過し洗浄し水に再バルブ化して浮選にかけ、イオウと残留硫化物と銀とを分離する。

実験残渣を傾瀉によつて分離し、濃縮された2ℓのバルブを電解再利用溶液6ℓでバルブ化する。

バルブを90℃で攪拌し乍ら酸素をバルブ内に分散させる。得られた不溶残渣を濾過し洗浄し水で再バルブ化して上記と同じ条件で浮選処理する。

結果を以下の表に示す。

表1 浸出中の溶液の組成

実験 No	条件	溶液中の含量			
		H ₂ SO ₄ g/ℓ	Fe総量 g/ℓ	Fe ²⁺ g/ℓ	Cu g/ℓ
1		74	12.2	10.1	1.080
2		58	12.7	10.6	1.190
3	第1加圧 浸出段階	32	14.5	1.5	1.050
	第1加圧 浸出段階	113	6.6	2.5	1.900

表3 溶解亜鉛含有材料の重量(%)と
種々の金属の溶解率(%)

実験番号No.		重量		溶解率(%)			
				Zn	Fe	Cu	総量
1		62.8	98.7	82.2	47.8	8.0	
2		61.4	98.6	74.3	49.1	9.4	
3	第1段階	55.1	90.6	65.9	31.2	3.3	
	第1プラス第2段階	60.4	98.2	76.8	94.3	3.1	

表4 常圧を用いた場合の実
験3の浸出溶液の組成
の経時変化

時間H(時)	H ₂ SO ₄	溶液中の含量		
		Fe総量	Fe ³⁺	Cu
0	147	3.6	0.1	
1	137	4.6	0.2	
2	127	5.6	0.7	
4	115	6.5	1.9	
5	113	6.6	2.5	1.90

得られた残渣を浮選処理すると、イオウの粗精鉱と浮選
廃物とが得られる。粗精鉱を水で希釈し浮選にかけ
ると、イオウの最終精鉱と最終廃物とが得られる。種々の
画分の分析によつて処理の材料収支が判明する。

表5 浮選により得られた
画分の組成

	Ag g/ℓ	Pb %	Zn %	Fe %	Cu %	S総 量%
実験1						
最終精鉱	285	0.35	1.95	5.1	1.52	88.2
最終廃物	440	15.9	0.15	1.8	0.16	35.9
浮選廃物	430	21.8	0.07	1.65	0.06	3.9
実験2						
最終精鉱	260	0.40	1.65	6.3	1.45	83.1
最終廃物	500	19.9	0.30	6.4	0.06	38.3
浮選廃物	555	20.1	0.25	5.8	0.03	4.7
実験3						
最終精鉱	310	0.56	2.35	6.1	0.072	84.7
最終廃物	305	19.1	0.09	1.35	0.012	30.1
浮選廃物	170	22.7	0.14	0.63	0.007	4.35

表6 浮選残渣の重量に対する
回収画分の重量(%)と金
属の回収率(%)

	重量	Ag	Pb	Zn	Fe	Cu	S総 量
実験1							
最終精鉱	84.6	78.4	8.6	99.2	94.3	99.0	97.7
粗精鉱	88.2	83.5	25.2	99.5	95.7	99.5	99.4
実験2							
最終精鉱	85.4	73.5	10.4	97.4	86.2	99.6	88.1
粗精鉱	87.5	77.0	23.2	97.8	88.4	99.7	99.2
実験3							
最終精鉱	87.4	91.0	15.3	99.2	98.0	98.3	98.0
粗精鉱	91.3	95.0	38.5	99.4	99.0	99.0	99.5

複式浸出を用いる実験3の結果を単一加圧浸出を用いる
実験1及び実験2の結果と比較すると、亜鉛の溶解率が
等しい場合、以下の利点が得られる。

- 30 -銅の総溶解率が97%より大きい。これに対して単一
加圧浸出の場合には50%未満である。
-硫化物の直接硫酸化率が極めて小さく約3%である。
これに対して実験1及び2では8%以上になる。
-残渣の浮選によつて得られたイオウ精鉱中の銀の回収
率は、加圧浸出溶液の最終酸度が37g/ℓという低い
値であつても約95%になる。これに対して単一加圧浸
出の場合には酸度が70g/ℓより高い値であつても銀
の回収率は85%止りであり、酸度の低下に伴つて銀
の回収率はいつそう低下する。

40 実施例2

(乾燥)亜鉛含有出発硫化物材料1700gを上記溶液
12ℓに加えた。

実施例1の実験2と同じ処理条件で加圧浸出処理する
と、実施例1と同じ結果が得られる。特に銅の溶解率が
約48%まで増加する。

オートクレーブから取出したバルブを以下の方法で処理
する。

実験1

取出したままのバルブを酸素を存在させずに90℃で4

- 50 時間攪拌する。

溶液中の平均濃度は

H_2SO_4 : 57 g/ℓ

Fe^{2+} : 12.5 g/ℓ

Fe^{3+} : 10.5 g/ℓ

である。

得られた残渣は38.2重量%の出発材料を含む。銅の含有率は1.14%でありこの値は、銅の総溶解率が53.7%まで増加したことを示す。

実験2

濃縮によつて残渣を溶液から分離した。実験中に平均濃度

H_2SO_4 : 60 g/ℓ

Fe^{2+} : 10 g/ℓ

Fe^{3+} : 28 g/ℓ

を有する溶液中で傾瀉バルブをバルブ化した。

第二鉄の濃度を維持するための少量の酸素を存在させバルブを90℃で4時間攪拌した。

得られた残渣は初期重量の37.6%に等しい重量を有する。銅の含有率は0.120%であり、これは銅の総溶解率が95.20%まで増加したことを示す。

実施例3

加圧浸出のオートクレープから取出した12ℓの溶液を攪拌し乍ら(乾燥)出発硫化物材900gを0時間後、1/2時間後及び1時間後に等分量ずつ徐々に加える。実験持続中、微分散酸素の噴射を継続する。温度を90℃に維持する。

この浸出の結果を次表に示す。

時間 (時)	H_2SO_4 g/ℓ	Fe^{3+} g/ℓ	Fe総量 g/ℓ	Cu g/ℓ
0	40	1.8	14.0	1.375
1/2	35	0.5	14.3	1.375
1	28	0.6	15.0	1.375

時間 (時)	H_2SO_4 g/ℓ	Fe^{3+} g/ℓ	Fe総量 g/ℓ	Cu g/ℓ
2	18	0.8	15.7	1.375
3	12	1.2	16.2	1.310
4	6	1.6	16.5	1.300

残渣の重量は626.4gであり導入材料の69.6%である。

鉄が沈殿しないこと及び銅が極く少量しか沈殿しないことに注目されたい。

溶液の最終酸度は6 g/ℓに達する。この酸度は鉄の加水分解工程25でこの溶液が使用できる十分に低い値である。

本発明が上記の実施態様の範囲の記載から逸脱しないで多数の変形が可能であることが理解されよう。

【図面の簡単な説明】

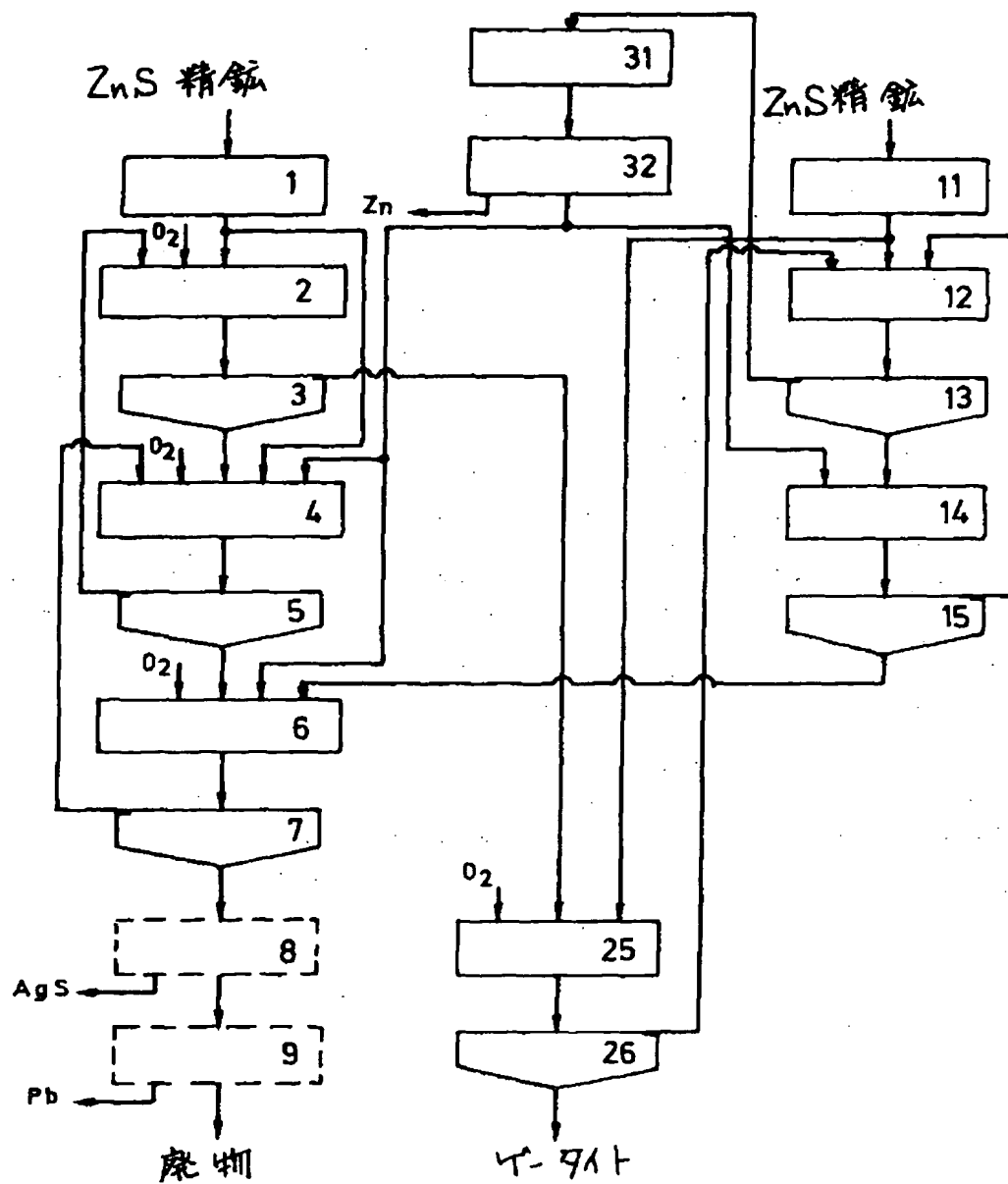
第1図は、亜鉛と共に鉄、銅、鉛及び貴金属を含有する硫化物材料から連続浸出工程で亜鉛を回収する本発明方法の好ましい具体例の概略説明図、第2図は、焙焼後に硫化物を処理する既存の処理装置を修正して行なう方法の第1図同様の概略説明図、第3図は、第1図の方法と第2図の方法とを組合せた方法の第1図同様の概略説明図である。

1……粉碎工程、

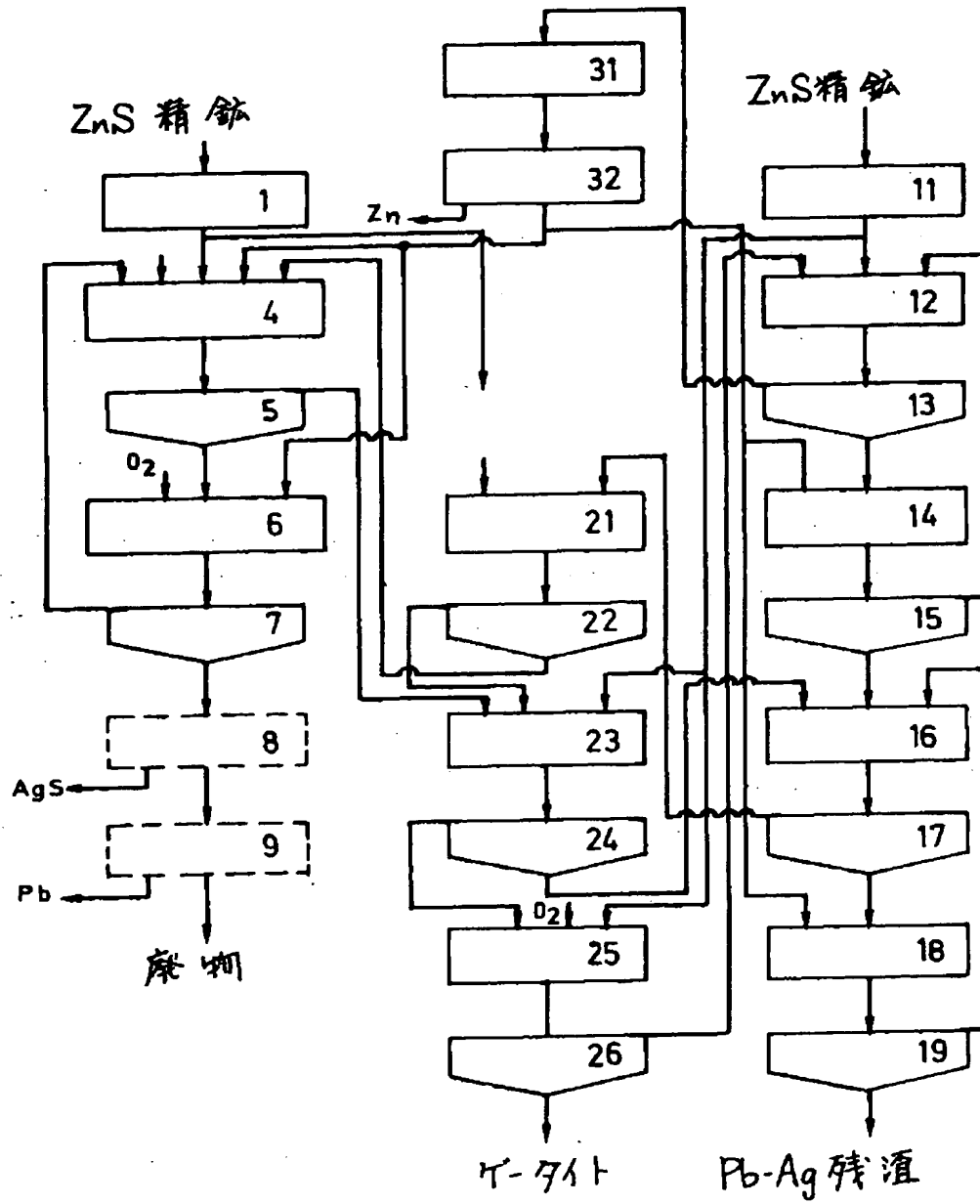
4……加圧浸出工程、

6……常圧浸出工程。

【第1図】



【第2図】



The flowchart illustrates a complex industrial process for ZnS concentrate. The main vertical flow on the left starts with ZnS精鉱 entering unit 1. It then passes through units 4, 5, 6, 7, 8, and 9. Units 8 and 9 are dashed boxes, and the output from unit 9 is labeled 废物 (Waste). The main process continues through units 31, 32, 41, 42, 23, 24, 25, and 26, finally exiting as γ-711. A side stream from unit 32 goes to unit 11, which then proceeds through units 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, and 19, finally exiting as Pb-Ag 残渣 (Pb-Ag residue). The process involves multiple oxygen (O₂) inputs and a central stream labeled 粉碎ZnS精鉱 (Crushed ZnS concentrate).

(51)Int.Cl.¹
C 2 2 B 15/00
19/20

技術表示箇所